

BEST AVAILABLE COPY

6/5/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008684817

WPI Acc No: 1991-188836/ 199126

XRAM Acc No: C91-081814

Oxide superconductor thin film prepn. - comprising using single oxide target contg. bismuth and by controlling crystalline structure of thin film

Patent Assignee: KANAGAWA-KEN (KANP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3115198	A	19910516	JP 89252268	A	19890929	199126 B
JP 95005437	B2	19950125	JP 89252268	A	19890929	199508

Priority Applications (No Type Date): JP 89252268 A 19890929

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 95005437	B2	C30B-029/22	Based on patent JP 3115198	

Abstract (Basic): JP 3115198 A

An oxide superconductor thin film is prep'd. using a excimer abrasion method wherein a single oxide target contg. bismuth is used and the crystalline structure of the thin film is controlled by adjusting its compositional ratio. With X being a dopant, typical oxide target compsn. is BiSrCaCuOX.

Three compsns. given in the diagram of m and n for the formula Bi<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>Cu<sub>m</sub> were tested, employing bismuth oxide, strontium carbonate, calcium carbonate and cupric oxide as the starting materials. After solid reaction through calcination and crushing, calcination at 800deg.C in the air for two hours produced the target compsn. The film formations were carried out under 10 m Torr of oxygen pressure over magnesium oxide base plates maintained at 700deg.C through irradiation of KrF laser (248 nm, 5 Hz pulses lasting 24 n sec, 2 J/cm<sup>2</sup>) with target base plate distance of 40 mm. The film formation speed was 130 Angstrom/min.

ADVANTAGE - Rapid film formation with a simple control.

Dwg. 0/3

Title Terms: OXIDE; SUPERCONDUCTING; THIN; FILM; PREPARATION; COMPRISE; SINGLE; OXIDE; TARGET; CONTAIN; BISMUTH; CONTROL; CRYSTAL; STRUCTURE; THIN; FILM

Derwent Class: L03

International Patent Class (Main): C30B-029/22

International Patent Class (Additional): C01G-001/00; C01G-029/00; C04B-041/87; C23C-014/34; H01B-012/06; H01B-013/00

File Segment: CPI

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

03-115198

(43)Date of publication of application : 16.05.1991

(51)Int.Cl.

C30B 29/22

C01G 29/00

C04B 41/87

// C23C 14/34

(21)Application number : 01-252268

(71)Applicant : KANAGAWA PREF GOV

(22)Date of filing : 29.09.1989

(72)Inventor : OYA SEISHIRO

KARASAWA SHIRO

KURIHARA YUKIO

HIRABAYASHI YASUO

KOBAYASHI MASARU

## (54) PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTING THIN FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To enable high-speed film formation by using a Bi contg. oxide target and regulating the ratio among the constituents of the oxide to control the crystal structure of a formed thin film.

CONSTITUTION: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mixed with SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>O so as to render a compsn. represented by the formula (where k≥2 and m≤n+1) and the mixture is calcined in the air to obtain a Bi-contg. oxide target. A thin film of an oxide superconductor is formed on a substrate with the target by an excimer laser aberration method under the conditions of 600~800° C temp. of the substrate and ≥10mTorr pressure of atmospheric oxygen and the formed film is heat- treated at 840~900° C in an atmosphere contg. oxygen under 1/10~1atm partial pressure.

B i 2 S r<sub>x</sub> C a<sub>y</sub> C u<sub>z</sub> O<sub>n</sub>

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-115198

⑬ Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 平成3年(1991)5月16日
C 30 B 29/22	ZAA Z	7158-4G	
C 01 G 29/00	ZAA	7158-4G	
C 04 B 41/87	ZAA G	7412-4G	
// C 23 C 14/34	ZAA	8520-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超伝導薄膜の製造方法

⑯ 特 願 平1-252268

⑰ 出 願 平1(1989)9月29日

特許法第30条第1項適用 1989年4月1日、社団法人応用物理学発行の「平成元年 春季第36回応用物理学関係連合講演会予稿集」に発表

⑯ 発明者 大屋 誠志郎	神奈川県藤沢市鶴沼石上2-2-9-304
⑯ 発明者 唐澤 志郎	神奈川県藤沢市辻堂東海岸4-7-436
⑯ 発明者 栗原 幸男	神奈川県横浜市金沢区富岡東1-2-5
⑯ 発明者 平林 康男	神奈川県横浜市金沢区富岡東1-2-5
⑯ 発明者 小林 賢	神奈川県横浜市神奈川区白幡上町225
⑯ 出願人 神奈川県	神奈川県横浜市中区日本大通1
⑯ 代理人 弁理士 北村 欣一	

明細書

1. 発明の名称

酸化物超伝導薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エキシマレーザ・アブレーションによる酸化物超伝導薄膜の製造方法において、ビスマスを含む酸化物ターゲットを1つだけ使用し、その組成比を調整することにより、成長時に形成される薄膜の結晶構造を制御することを特徴とする酸化物超伝導薄膜の製造方法。

(2) 前記酸化物ターゲットを構成する原料組成物が、 $B_i S_r C_a C_u O_x$  (ここで、Xはドーパントを表す) で表される組成物であることを特徴とする請求項第1項記載の製造方法。

(3) 前記原料組成物が  $B_i S_r C_a C_u O_x$  (ここで、 $i \geq 2$ 、 $m \leq n + 1$ とする) で表される組成であることを特徴とする請求項第2項記載の製造方法。

(4) 基板温度が600~800℃、雰囲気酸素が10mTorr以上を条件とする請求項第1項か

ら第3項のいずれか1項記載の製造方法。

(5) 成長された薄膜を、温度840~900℃、酸素分圧1/10~1気圧の雰囲気中で熱処理をする特徴とする請求項第1項ないし第4項のいずれか1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物超伝導薄膜の製造方法に関し、さらに詳細には、エキシマレーザ・アブレーションによる酸化物超伝導薄膜の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、酸化物超伝導薄膜としては、例えば含ビスマス酸化物超伝導薄膜があり、この含ビスマス酸化物超伝導薄膜は、その結晶構造を制御することにより、超伝導の臨界温度が調整できることが知られている。

また、この含ビスマス酸化物超伝導薄膜の結晶構造を制御する方法としては、複数のターゲットを用いた、スパッタリング法、エキシマレーザ・

## 特開平3-115198(2)

アブレーション法、イオンビーム・スパッタリング法等による複層成膜法が知られている。

## (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来の複数ターゲットを用いた製造方法には次に挙げる欠点がある。すなわち、各ターゲットから基板に到達する元素の割合を目的の組成となるように調整し制御するシステムが複雑であり、また、成膜速度を上げると、各ターゲットの組成に強く依存した異なった膜が、次々に積層したものとなり、構造制御ができなくなるという欠点である。

ところで、単一ターゲットによる製造方法も研究が進められているが、従来の単一ターゲットによる製造方法では、ビスマス系酸化物超伝導体で最高の臨界温度を持つBi<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>Ca<sub>z</sub>Cu<sub>o</sub>(c軸方向の最大面間隔18Å)で表される構造の酸化物超伝導薄膜を形成することは困難であり、また、形成された薄膜も、15時間程度の長時間熱処理によって、薄膜表面が荒れるといった問題がある。

することが好ましい。更に、成膜された薄膜を、温度840~900℃、酸素分圧1/10~1気圧の雰囲気中で熱処理をすることが望ましい。

## (作用)

本発明の酸化物超伝導薄膜の製造方法においては、単一ターゲットを用い、この単一ターゲット自体の組成を調整することにより、製造される薄膜の結晶構造を制御するようにしているので、複数ターゲットを用いた方法と異なり、製造方法を実施するための装置あるいはシステムがシンプルなものとなる。また、本発明による製造方法は、同時成膜法であるため、単一ターゲット・エキシマレーザ・アブレーション法の特徴である高速成膜が可能となる。よって、所定の結晶構造の酸化物超伝導薄膜を量産することが可能となる。

## (実施例)

以下、添付図面を参照しつつ、本発明の酸化物超伝導薄膜の製造方法について説明する。

酸化物超伝導薄膜の製造にあたって、まず、ターゲットを製造した。このターゲットの製造は、

そこで、本発明は、上記従来の複数ターゲットによる製造方法を改良し、複雑な制御を行わずに、単一ターゲットで含ビスマス酸化物超伝導薄膜の結晶構造を制御することのできる酸化物超伝導薄膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

## (課題を解決するための手段)

本発明は、エキシマレーザ・アブレーションによる酸化物超伝導薄膜の製造方法において、ビスマスを含む酸化物ターゲットを1つだけ使用し、その組成比を調整することにより、成膜時に形成される薄膜の結晶構造を制御することを特徴とするものである。

上記酸化物ターゲットを構成する原料組成物は、Bi<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>Ca<sub>z</sub>Cu<sub>o</sub>X(Xはドーパント)で表される組成物であり、その組成はBi<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>Ca<sub>z</sub>Cu<sub>o</sub>(ここで、k≥2、m≤n+1)で表される組成のものを用いることが望ましい。また、上記製造方法においては、基板温度を600~800℃、雰囲気圧を10mTorr以上と

まず、出発原料である酸化ビスマス、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、酸化第2銀を、第1図に示した組成比で各混合後、固相反応法で仮焼粉砕し、その後焼成して行った。この焼成は、大気中において、800℃で2時間行った。上記原料組成物は、Bi<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>Ca<sub>z</sub>Cu<sub>o</sub>(ここで、k≥2、m≤n+1)で表される組成でなければ、製造される酸化物超伝導薄膜において、単層は得られなかった。

上記のようにして得られたターゲットを用いて、エキシマレーザ・アブレーション法により酸化物超伝導薄膜の成膜を行った。具体的には、KrF(波長248nm、パルス幅24nsec)レーザを使用して、照射エネルギー密度2J/cm<sup>2</sup>、パルス周波数5Hz、基板温度700℃、酸素10mTorrの雰囲気で、酸化マグネシウム(100)基板面上に成膜した。なお、ターゲット・基板間の間隔は、40mmに設定した。このときの成膜速度は130Å/分であったが、この値は更に高くすることも可能である。

特開平3-115198(3)

以上により成膜された酸化薄膜のX線解析を行ったところ、第2図に示したようなX線回折パターンが得られた。このX線回折パターンから、すべての膜の結晶のc軸が、表面に対して直角に配向されていることが分かる。このc軸の配向は臨界電流密度の向上に寄与する。以上の結果から求めたc軸方向の最大面間隔とターゲット組成の関係を第3図に示した。これにより、單一ターゲットでもターゲット組成を調整することで、合ビスマス酸化物超伝導薄膜の結晶構造を制御できることが明らかである。

具体的には、Bi<sub>x</sub> Sr<sub>y</sub> Ca<sub>z</sub> Cu<sub>w</sub> O<sub>t</sub> ターゲットを使用したときは、c軸方向の最大面間隔15Åの結晶構造が得られた。この薄膜を、酸素1気圧中、900℃で、20分間、その後、865℃で5時間熱処理したところ、臨界温度80Kであった。また、Bi<sub>x</sub> Sr<sub>y</sub> Ca<sub>z</sub> Cu<sub>w</sub> O<sub>t</sub> ターゲットを使用したときは、c軸方向の最大面間隔15Åの結晶構造が得られた。この薄膜を、上記と同じ条件で熱処理したところ、臨界温

度90Kであった。

特に、Bi<sub>x</sub> Sr<sub>y</sub> Ca<sub>z</sub> Cu<sub>w</sub> O<sub>t</sub> ターゲットを使用したとき、c軸方向の最大面間隔18Åの結晶構造が得られた。これは、合ビスマス酸化物超伝導体の中で、最も臨界温度が高く、応用上重要である。この薄膜を、上記と同じ条件で熱処理したところ、臨界温度100Kが得られた。

このように、本方法によれば、さまざまな構造のビスマス酸化物超伝導薄膜が、容易かつ再現性良く形成でき、その結果、超伝導特性の制御が可能となる。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明の酸化物超伝導薄膜の製造方法によれば、複雑な制御を必要としない、單一ターゲットにより、合ビスマス酸化物超伝導薄膜の結晶構造を制御することが可能であり、加えて、高速な成膜が実現できるため、大量生産にも適している。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例によるターゲットの

#### 出発原料の組成比を示す図。

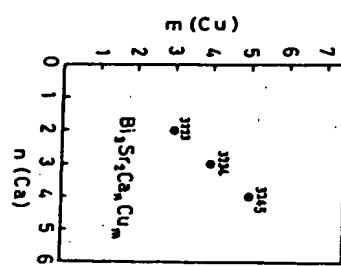
第2図は、製造された薄膜のX線解析の結果を示すX線回折図。

第3図は、製造された薄膜のc軸方向の最大面間隔とターゲット組成の関係を示す図である。

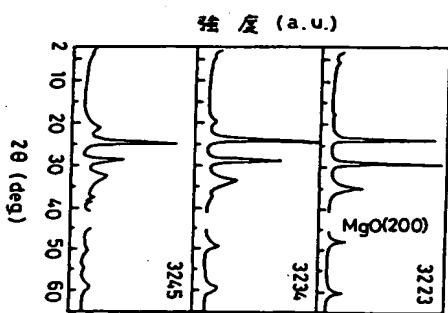
特許出願人 神奈川県  
代理人 北村欣一 

特開平3-115198(4)

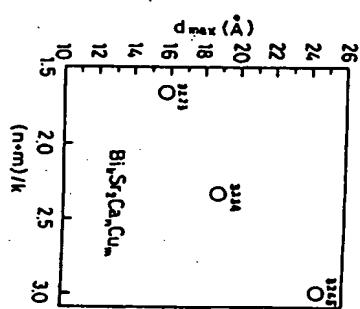
第1図



第2図



第3図



第2図